

ヘテロ元素を組み込んだカーボンナノチューブを利用した高活性光触媒

名古屋工業大学 大学院工学研究科生命・応用化学専攻

川崎 晋司

1. はじめに

国連事務総長は 2023 年に気候変動の危機的状況をとらえて「地球温暖化」ではなく「地球沸騰化」状態にあると語った。異常気象を引き起こしていると言われる「地球沸騰化」対策が急務であり、温室効果ガスである CO₂ の排出をいかに抑えるかが重要である。このために化石燃料社会から再生可能エネルギー社会への移行が強く望まれている。太陽光エネルギーを利用して発電する技術は近年急速に進歩し、すでに太陽光発電のコストは石炭火力発電のコストを下回っているとの試算もある。しかし、自然まかせの不安定な出力を安定化させる仕組みが必要である。この仕組みとして太陽光で水から水素を生成貯蔵し、貯蔵した水素と空気中の酸素から燃料電池で電気エネルギーを創り出し利用するという方法が有力である。これを実現するには太陽光水素生成触媒が必要である。

また、「地球沸騰化」対策としては温室効果ガスである CO₂ の排出をいかに抑えるかということからさらに一步踏み出してすでに排出されて大気中に存在する CO₂ を還元処理して分解あるいは有用な有機物へ変換する技術の開発も期待されている。ただし、この CO₂ の還元処理に化石燃料を投入してしまっただけでは意味がない。自然エネルギーを利用して CO₂ を有用な材料に変換する太陽光 CO₂ 還元触媒が強く求められている。

本研究では高効率、長寿命の太陽光 CO₂ 還元触媒、太陽光水素生成触媒開発を目指して低次元軽元素材料（ヘテロナノチューブ、カーボンナノチューブ[1, 2, 3]、グラファイト状窒化炭素[4]）をベースとする光触媒開発を行った。ここでは紙数の関係でヘテロナノチューブ、カーボンナノチューブを使用した太陽光 CO₂ 還元触媒について述べる。

2. 光触媒の高機能化と課題

光触媒は光エネルギーのみで化学反応を促進させることのできる物質である。光触媒のバンドギャップよりも大きなエネルギーの光を照射すると価電子帯の電子が伝導帯に励起され、価電子帯には正孔が生じる。光励起によって生成した電子と正孔はそれぞれ還元力と酸化力を持つ。もし、励起された電子が十分な還元エネルギーを有していれば CO₂ の還元を行うことができる。したがって、伝導帯の位置は高いほうが良いように思えるが CO₂ の還元と対になる酸化反応も必要である。酸化反応を容易に起こさせるには価電子帯は低いほうが良いが、そうするとバンドギャップが大きくなり太陽光の大部分を占める可視光を吸収できなくなる。こうしたバンド位置制御に加えて、光励起により生成した電子とホールがいかに効率よく還元・酸化反応に利用されることが大きな問題である。せっかく励起した電子がホールとすぐに再結合してしまうと反応効率が落ちる。つまり、再結合抑制が効率の良い光触媒開発において重要なポイントなる。

3. AgI/SWCNT/AgIO₃光触媒

光触媒半導体材料として AgIO₃ が注目されている。AgIO₃ は IO₃³⁻ の非中心対称構造が内部極性場をつくり、固有の大きな分極効果を生じさせる。また、AgIO₃ の価電子帯は Ag 4d の軌道が、伝導帯は I 5p の軌道がそれぞれ主成分であり、光励起により生成した電子とホールは物理的な電荷分離が起こり再結合が抑制されるのである。AgIO₃ は CO₂ 還元反応場としても機能する。

しかし、AgIO₃ のバンドギャップは 3.8 eV と大きく可視光が吸収できない。この問題を解決するため私は 2021 年に AgI と AgIO₃ を単層カーボンナノチューブ (SWCNT) で接続した AgI/SWCNT/AgIO₃ 光触媒を開発した[5]。AgI はバンドギャップが小さく可視光の吸収ができ、光励起した電子を SWCNT を経由して AgIO₃ に移動させて CO₂ 還元を行う仕組みである。一見複雑に見えるこの光触媒は SWCNT にヨウ素を内包させたものを硝酸銀水溶液に浸漬させることで簡単に合成できる。可視光応答し、合成も容易な光触媒であるが課題は CO₂ 還元生成物が一酸化炭素のみであったことである。より有用な有機物への還元が可能になれば光触媒としての価値は高くなる。

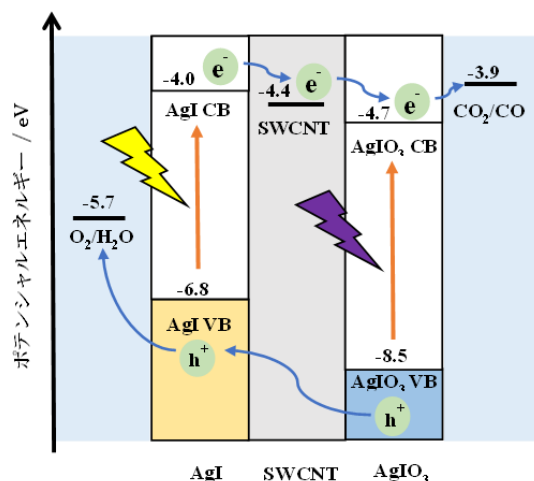


図 1. AgI/SWCNT/AgIO₃ 光触媒のバンド構造

4. 高活性化を目指した合成戦略

AgI/SWCNT/AgIO₃ 複合体の生成反応を検討する過程で AgI と AgIO₃ の比によって CO₂ 還元生成物が異なるという予備的実験結果を得た。この仮説を検証するためには戦略的に AgI と AgIO₃ の比を制御しなければならない。これについて検討した結果、内包したヨウ素の保持力により生成する AgI と AgIO₃ の比を制御できるのではないかと考えた。内包ヨウ素から AgIO₃ を合成する過程で IONO₂ が生成するのであるがこれを反応場にとどめておかないといけないからである。このヨウ素の保持力を制御するために直径の異なる SWCNT (名状ナノカーボン EC タイプ) と窒化ホウ素ナノチューブ BNNT (BNNT Materials) を用いた。これらのナノチューブにヨウ素を導入した後、20 mM 硝酸銀水溶液に浸漬し、AgI と AgIO₃ の同時生成を行った。なお、この際反応温度を制御することでも AgI と AgIO₃

の比を調整することを試みた。中間体である INO_3 から AgIO_3 が生成する速度を変えることで最終生成物の AgI と AgIO_3 の比が変わると考えられる。

ヨウ素を内包した SWCNT、BNNT のホストを用いて合成された複合体の評価を走査型電子顕微鏡 (SEM)、ラマン分光測定 (532.08 nm)、X線回折 (XRD)、X線光電子分光 (XPS) を用いて行った。図 2 に (a) 合成温度、(b) 細孔径を変えて合成された光触媒複合体のラマンスペクトルを示す。図 2 に示すように合成条件によりスペクトル形状が変わっており、狙い通り AgI と AgIO_3 の比を調整することができたと考えられる。実際に XPS などの元素分析からも AgI と AgIO_3 の比が変わっていることが確認された。細孔径が小さくなるほど、あるいは反応温度が高くなるほど AgIO_3 の量が増えることがわかった。これは上記した中間体 INO_3 の保持力および INO_3 から AgIO_3 の生成速度により説明できる。

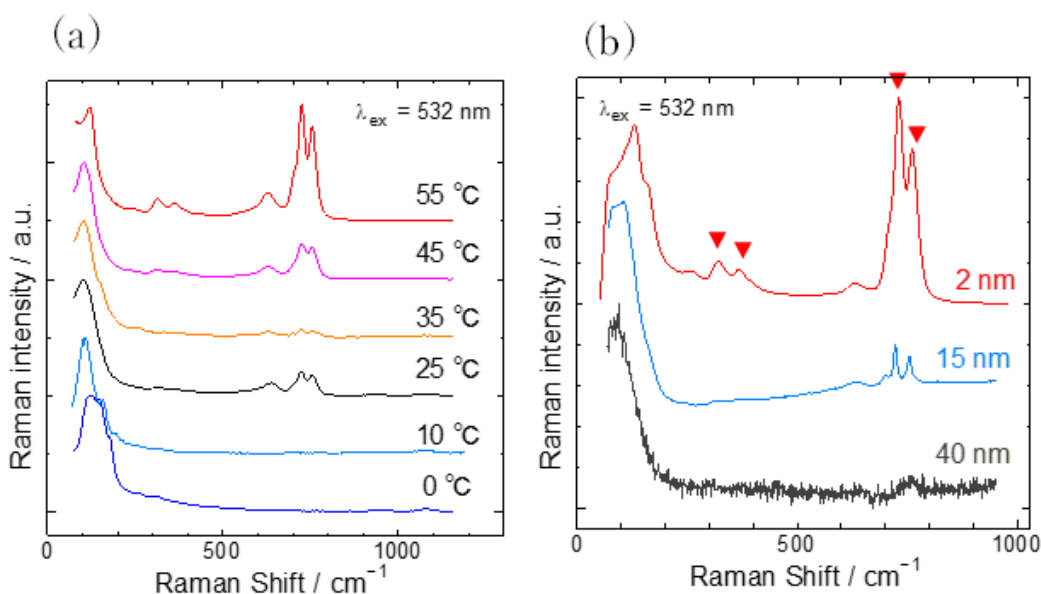


図 2. (a) 反応温度、(b) 細孔径を変えて合成した複合体のラマンスペクトル

5. 光触媒性能評価

合成した光触媒複合体の太陽光 CO_2 還元性能評価を下記のとおり実施した。溶液はイオン交換水に犠牲材としてトリエタノールアミンを加えたものを使用した。測定前に CO_2 バブリング処理を 15 分間実施した。光源にはソーラーシミュレーター (AM1.5G, 1000 W/m^2) を使用し、UV カットフィルター ($\lambda > 420 \text{ nm}$) によりおもに可視光のみを照射した。生成した気体の分析はガスクロマトグラフにより実施した。今回調整した光触媒複合体の CO_2 還元生成物には CO と CH_4 が観測された。図 3 は反応温度と細孔径を変えた試料の CO と CH_4 の生成量を示している。 CH_4 の生成量は温度が高いほど、細孔径が大きくなるほど小さくなる。一方、 CO の生成量はそのような関係は見られず、一見すると反応温度や細孔径に対する依存性はなさそうである。

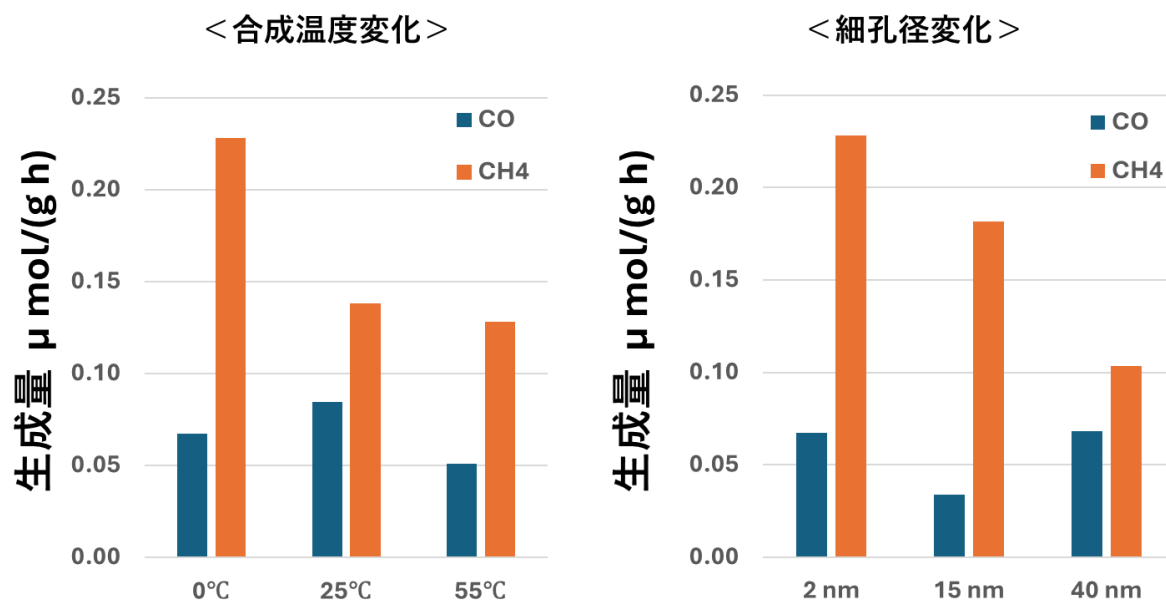


図 3. 反応温度、細孔径を変えて合成した光触媒の CO₂ 還元生成物

さきに議論したように CO 生成量は反応温度や細孔径と無関係と思われた。しかし、CO の生成量と CH₄ の生成量の比、すなわち還元生成物の選択性は光触媒を構成する AgI と AgIO₃ の比と相関しているように見える (図 4)。AgIO₃ に対する AgI の量が多くなるほど CH₄ の生成量は増加しているように見える。

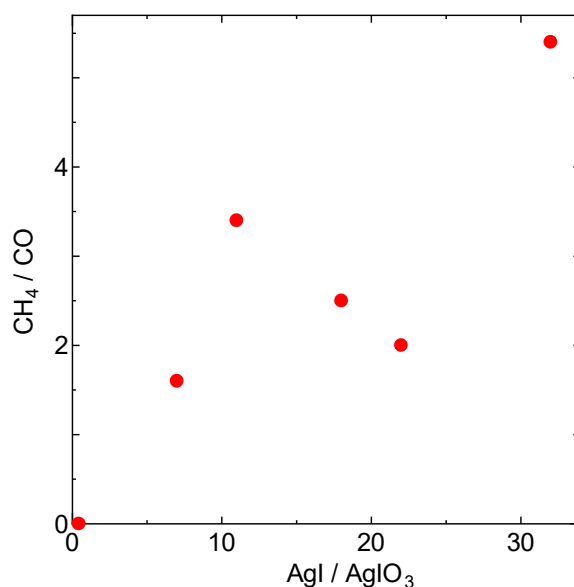


図 4. AgI/AgIO₃ に対する CH₄ 選択性

6. 光触媒反応メカニズム

前節でみたように今回調整した光触媒複合体は可視光照射により CO_2 還元が可能であり、試料によっては効率よく CH_4 の生成が可能であることがわかった。さらに詳しく調べていくと反応温度や細孔径だけでなくナノチューブの種類、すなわち CNT か BNNT かでも還元性能が異なっていることがわかってきた。BNNT のほうが還元性能が高いのである。当初は CNT や BNNT は単に光触媒の担体あるいはキャリアの伝導パスとしてのみ機能していると考えていたが、実験結果から BNNT は反応場としても重要な機能を担っていることが明らかになった。

BNNT の反応場がどのように供されているのかを調べるために XPS 測定と ESR 実験を実施した。XPS 測定からホウ素と窒素の原子数比を調べるとわずかにホウ素が少ないことがわかった。一方、ESR 実験からは明瞭に不対電子の存在が確認された。これらの実験結果は BNNT にホウ素の欠陥があることを示唆している。ホウ素の欠陥まわりには不対電子を有した窒素原子が存在していると考えられる。この欠陥部分が CO_2 分子を引き付けることで CO_2 還元性能が高まっていると推察される。

上記の推察を検証するためにホウ素の欠陥を減少させるための高温アニーリング処理を行った試料で光触媒機能評価を行った。その結果、欠陥を減少させた試料では CO_2 還元性能の低下が確認され、BNNT のホウ素欠陥が反応場として機能していることがより強く示唆された。

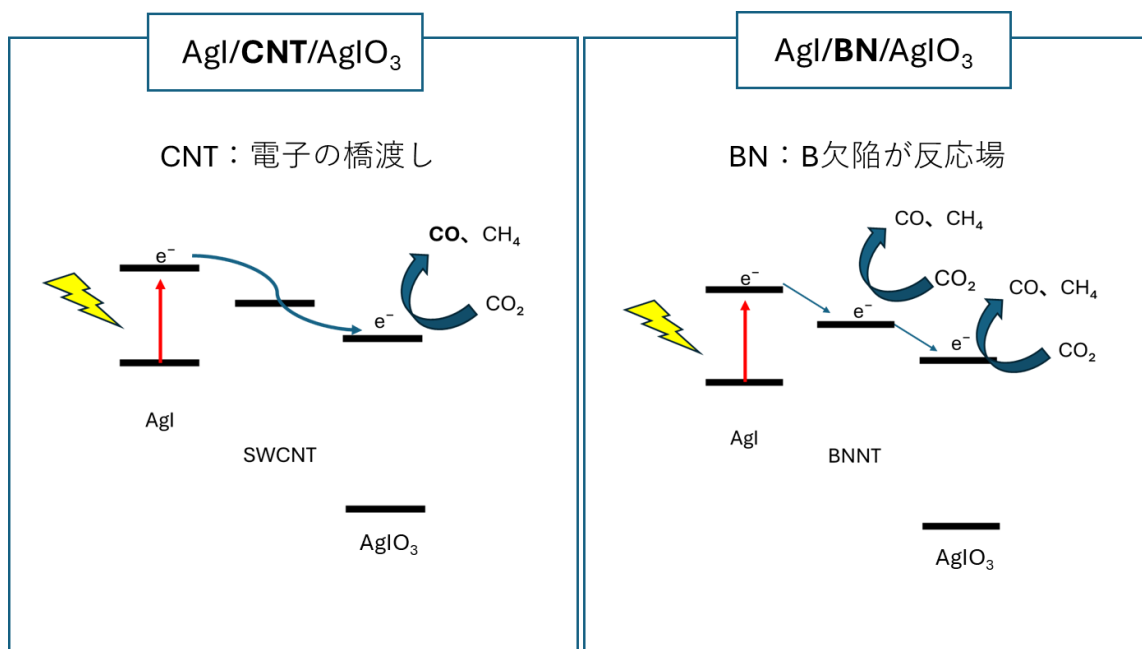


図 5. AgI/SWCNT/AgIO₃ と AgI/BNNT/AgIO₃ の光 CO_2 還元メカニズム

9. まとめ

本研究では、地球沸騰化対策の一環として、太陽光エネルギーを利用して大気中の CO₂ を有用な材料へと変換する高効率・長寿命な光触媒の開発を目的とし、低次元軽元素材料をベースとした複合体の合成と性能評価を行った。具体的には、可視光応答性を持つヨウ化銀 (AgI) と還元反応場となるヨウ素酸銀 (AgIO₃) を、カーボンナノチューブ (SWCNT) や窒化ホウ素ナノチューブ (BNNT) で接続した触媒を開発した。合成過程において、ナノチューブに内包させたヨウ素の保持力を、細孔径や反応温度によって制御する手法を確立し、これにより AgI と AgIO₃ の生成比率を自在に調整することに成功した。性能評価の結果、従来の触媒では一酸化炭素 (CO) のみであった還元生成物にメタン (CH₄) が含まれることを確認し、AgIO₃ に対する AgI の量が多くなるほどメタンの選択性が向上するという相関を見出した。さらに、担体として BNNT を用いた場合に、CNT を上回る高い還元性能が得られることが明らかとなった。これは、BNNT 内のホウ素欠陥部分が CO₂ 分子を引き付ける反応場として機能しているためであり、担体が単なる電子の伝導パスを超えた重要な役割を担っていることを示唆している。今後は、これらの知見を基にさらなる高活性化と、より付加価値の高い有機物生成への展開を目指すものである。

謝辞

本研究は (公益財団法人) 天野工業技術研究所、2024 年研究助成を受けて実施されました。ここに記して感謝します。

参考文献

- [1] D. Hayashi, M. Ohshima, Y. Ishii, S. Kawasaki, Spectroscopic Study of Multistep Electrochemical Reactions of Iodine in Single-Walled Carbon Nanotubes, *J. Phys. Chem. C*, 129, 22283-22289, (2025).
- [2] T. Akiyama, M. Ohshima, Y. Yokoya, Y. Ishii, S. Kawasaki, Two-Step Redox Reactions of Iodine Molecules in Single-Walled Carbon Nanotubes for High Capacity and High Energy Batteries., *J. Phys. Chem. C*, 127, 23586-23591, (2023).
- [3] Y. Ishii, S. Ishikawa, I. Yamada, K. Kondo, S. Jindo, S. Kawasaki, Y. Hattori, O. Mashkov, W. Heiss, Ultra-fine metal particles dispersed on single-walled carbon nanotubes for energy devices, *J. Mater. Sci.*, 57, 4300-4310, (2022).
- [4] Y. Amino, A. Al-zubaidi, Y. Ishii, S. Kawasaki, Photocatalytic Estrogen Degradation by the Composite of Tin Oxide Fine Particles and Graphene-like Carbon Nitride, *ACS Omega*, 128, 49064-49070 (2024).
- [5] Ayar Al-zubaidi, K. Kobayashi, Y. Ishii, S. Kawasaki, One-step synthesis of visible light CO₂ reduction photocatalyst from carbon nanotubes encapsulating iodine molecules, *Sci. Rep.*, 11, 10140 (2021).

ヘテロ元素を組み込んだカーボンナノチューブを利用した高活性光触媒

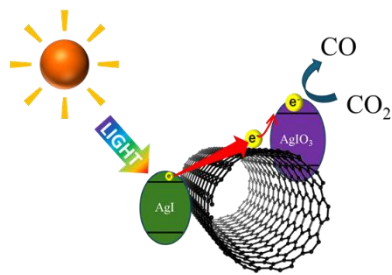
名古屋工業大学 大学院工学研究科生命・応用化学専攻 教授 川崎晋司

【目的】 地球温暖化抑制のために大気中の CO₂ を還元分解する光触媒の開発

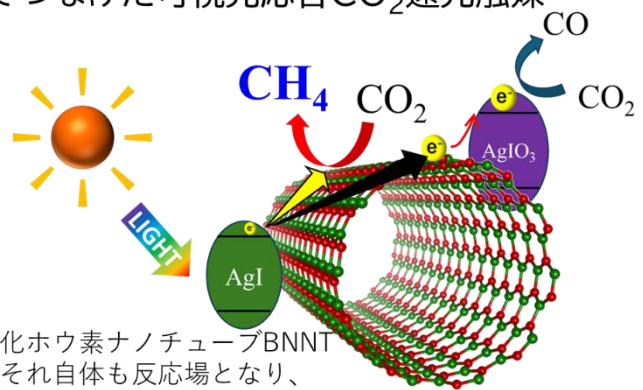
【内容】 さまざまなヨウ化銀/(ヘテロ)ナノチューブ/ヨウ素酸銀の複合体を合成し可視光 CO₂ 還元性能を評価した

【成果】 窒化ホウ素ナノチューブを担体とすることで高機能光触媒を開発できた

AgIとAgIO₃とをナノチューブでつなげた可視光応答CO₂還元触媒



AgI/SWCNT/AgIO₃
カーボンナノチューブを担体
とすると単に電子の移動パス



窒化ホウ素ナノチューブBNNT
はそれ自体も反応場となり、
メタンも生成可能

AgI/BNNT/AgIO₃